

Die Phasenregel.

450. In einem vorhergehenden Abschnitt (442) ist der Begriff der Phase definiert worden. Eine Phase besteht aus einer bestimmten Zahl von Bestandteilen, die ein homogenes Ganzes bilden, aber eine Phase bestimmter Zusammensetzung kann auf sehr verschiedene Weise gewonnen werden.

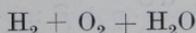
Als Beispiel sei eine verdünnte Salzsäure betrachtet. Man kann sie auf verschiedene Weise darstellen, sei es, daß man Chlorwasserstoffgas in Wasser auflöst, sei es, daß man einer konzentrierten Lösung der käuflichen Salzsäure Wasser zusetzt, sei es endlich, daß man zwei Lösungen, von denen die eine stärker, die andere schwächer als die gewünschte ist, miteinander in dem entsprechenden Verhältnis mischt.

Der Begriff des Bestandteils einer Phase ist also recht dehnbar, und die Definition einer Phase kann nach der Darstellungsweise wechseln. Wie diese Art aber auch sein mag, eins ist sicher, die Phase HCl Aq ist unzweideutig in qualitativer Weise definiert, wenn wir sie als eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser bezeichnen. Ebenso, wenn wir sagen, daß ein fester Körper Kochsalz ist, geben wir damit schon eine streng spezifische Definition.

Die Konzentration des Wassers und des Chlorwasserstoffs in der Flüssigkeit, die man als Salzsäure bezeichnet, die Masse und der Teilungszustand des Salzes haben dabei wenig Bedeutung. Salz, Wasser und Chlorwasserstoff sind unabhängige Bestandteile, der eine der Phase festes Salz, die anderen der Chlorwasserstofflösung. Allgemein versteht man unter unabhängigen Bestandteilen Körper, deren Aufzählung genügt, um ein System in chemischer Hinsicht qualitativ zu definieren. Ihre Masse kann folglich innerhalb gewisser Grenzen schwanken, ohne daß die chemische Natur dadurch geändert wird.

Aber das Chlor, der Wasserstoff und der Sauerstoff sind keine unabhängigen Bestandteile des Systems $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, was ohne weiteres aus der eben gegebenen Definition hervorgeht. Wenn auf 1 g Wasserstoff mehr als 35,18 g Chlor vorhanden sind, so ist das System nicht mehr eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure, sondern eine Lösung von Chlor in wässriger Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe Überlegung würde sich auf den Wasserstoff oder den Sauerstoff erstrecken.

Die Zahl der unabhängigen Bestandteile hängt von den Bedingungen ab, unter denen das System sich befindet. So ist die Phase



bei gewöhnlicher Temperatur aus drei unabhängigen Bestandteilen zusammengesetzt; denn Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich bei dieser Temperatur nicht zu Wasser. Bei 2000° jedoch enthält dies System nur noch zwei unabhängige Bestandteile. Man kann übrigens als unabhängige Bestandteile die Paare H_2 und O_2 oder H_2O und O_2 oder H_2O und H_2 wählen, da die Konzentration des Wasser mit der des Sauerstoffs und Wasserstoffs verknüpft ist und umgekehrt. Aus diesem Beispiel ersieht man, daß die Wahl der unabhängigen Bestandteile etwas willkürlich ist.

Ist aber die Wahl der unabhängigen Bestandteile bis zu einem gewissen Punkt dem freien Ermessen anheimgestellt, so ist dem nicht so mit ihrer Zahl, wenn die Bedingungen, unter denen sich das System befindet, festgelegt sind. Die Maximalanzahl der Phasen, die ein System zusammensetzen können, ist mit der Zahl der unabhängigen Bestandteile durch ein Gesetz verknüpft, das man als die Phasenregel bezeichnet.

Es lassen sich die beiden folgenden Sätze aussprechen:

1. Die Zahl der Phasen q , die ein aus n unabhängigen Bestandteilen bestehendes System enthält, kann nicht höher als $n + 2$ sein.
2. Der Gleichgewichtszustand eines Systems ist die Funktion einer gewissen Zahl unabhängiger Variablen. Die Zahl dieser Variablen, denen man innerhalb der Grenzen der Existenzmöglichkeit des Systems beliebige Werte geben kann, ist gleich $n + 2 - q$.

Die Gesamtheit dieser beiden Sätze bildet die Phasenregel. Die Regel verdankt man Gibbs; Bakhuis-Roozeboom verdankt man die Kenntnis ihrer Tragweite.

451. Beweis der Phasenregel. Wenn man ein System, das aus n unabhängigen Bestandteilen besteht, betrachtet, so kann man, so klein auch die Konzentration eines der Bestandteile in der Phase sein mag, sie doch nicht gleich Null setzen, da kein Körper absolut nicht flüchtig, oder absolut nicht löslich, sei es in einer Flüssigkeit oder in einem festen Körper ist. Wenn q die Zahl der Phasen des Systems bedeutet, so fordert das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Systems, daß für jeden Bestandteil ist

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^q \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \dots = \mu_2^q \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \dots = \mu_n^q \end{aligned}$$

wobei μ_1 das molekulare Potential des Bestandteils 1 in der ersten Phase, μ_1'' in der zweiten Phase usw. sei. Also gibt es $q - 1$ Beziehungen für jeden Bestandteil, im ganzen $(q - 1) \cdot n$ Gleichungen.

Es sei daran erinnert, daß das molekulare Potential eines Bestandteils einer Phase Funktion der Temperatur, des Druckes und der mole-

kularen Massen m aller Bestandteile der Phase ist, wie es aus der Gleichung (vgl. 439) hervorgeht.

$$U = \frac{dU}{dT} T + \frac{dU}{dp} p + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$$

U , die innere Energie der Phase, ist augenscheinlich eine Funktion der molekularen Masse der Bestandteile der Phase. Sind P' , $P'' \dots P^q$ die totalen Massen einer jeden Phase, so genügen diese Größen den Gleichungen

$$\begin{aligned} P' &= m_1' + m_2' + \dots + m_n' \\ P'' &= m_1'' + m_2'' + \dots + m_n'' \\ P^q &= m_1^q + m_2^q + \dots + m_n^q \end{aligned}$$

Aber in jeder Gleichung stellen die n molekularen Massen nur $n-1$ unabhängige Variablen dar, denn wenn man willkürlich $(n-1)$ untereinander variieren läßt, wird die letzte unzweideutig durch die Gleichgewichtsbedingung (vgl. 440) bestimmt.

$$\sum 1 C = \text{Konstante}$$

Man hat also in den q Phasen $q(n-1)$ unabhängige Variablen. Fügt man die Temperatur und den Druck hinzu, so erkennt man, daß das Gleichgewicht definiert ist, durch $q(n-1) + 2$ unabhängige Variablen, die untereinander durch $n(q-1)$ Gleichungen verknüpft sind. Das Gleichgewicht ist unabhängig von P' , P'' usw., denn die absolute Masse einer Phase kommt als Faktor des Gleichgewichtes nicht in Betracht. Die Zahl der unbestimmten Variablen ist also

$$q(n-1) + 2 - n(q-1) = n - q + 2$$

Diese Zahl kann nicht negativ sein, außer wenn die Zahl der Gleichungen höher als die Zahl der Variablen wäre, also

$$q \leq n + 2$$

Mit n unabhängigen Bestandteilen kann man also höchstens $n+2$ im Gleichgewicht befindliche Phasen bilden.

452. Ist die Zahl der Phasen q kleiner als $n+2$, so sind $n-q+2$ Variable unbestimmt, und man kann, ohne das Gleichgewicht zu stören, ihnen beliebige Werte geben.

Die Zahl $n-q+2$ heißt der Freiheitsgrad des Systems. Systeme haben 0, 1, 2, usw. Freiheiten, je nachdem der Freiheitsgrad 0, 1, 2, usw. ist.

453. Aus den Untersuchungen einiger im Gleichgewicht befindlicher Systeme läßt sich ersehen, welche Schlüsse sich aus der Phasenregel ziehen lassen.

Es soll zuerst ein System, das aus nur einem Bestandteil besteht, betrachtet werden, beispielsweise das Wasser. Die größtmögliche Zahl der Phasen ist drei.

Das System kann nur aus einer Phase bestehen, Dampf, Wasser oder Eis. Die Freiheitsgrade sind gleich zwei, man kann die Temperatur und den Druck innerhalb der Grenzen der Existenzmöglichkeit einer der

drei Phasen willkürlich wählen. So kann der Wasserdampf bei allen Temperaturen bestehen und seine Spannung wird für eine gegebene Temperatur alle beliebigen Werte zwischen Null und der Spannung des gesättigten Dampfes annehmen. Ebenso kann das flüssige Wasser einen Gleichgewichtszustand für alle Temperaturen bilden, die zwischen 0 und 365 (kritischer Punkt) bei beliebigen Drucken liegen, vorausgesetzt, daß der Druck höher ist als die Spannung des gesättigten Dampfes bei der willkürlich gewählten Temperatur. Dasselbe würde sich für das Eis ergeben.

System gebildet aus zwei im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Dieses System hat zwei Freiheiten und kann gebildet werden durch das Nebeneinanderbestehen der Phasen 1. Wasser-Dampf, 2. Wasser-Eis, 3. Eis-Dampf, 4. Eis α -Eis β . Die beiden Phasen können für eine unbegrenzte Zahl verschiedener Werte der Temperatur oder des Druckes im Gleichgewicht sein. Aber wenn man willkürlich den Druck wählt, so ist damit die Gleichgewichtstemperatur eindeutig festgelegt. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Variablen bestimmen ein System von Kurven, die Kurve der Dampfspannungen für die Systeme Wasser-Dampf, Eis-Dampf, Kurven der Schmelzpunkte für die Systeme Wasser-Eis α , Wasser-Eis β , eine Kurve der Übergangspunkte für das System Eis α -Eis β . Die Gleichgewichtsbedingungen dieser verschiedenen Phasen sind früher erörtert worden (vgl. 102 und 103).

Das Wasser kann auch drei Phasen bilden, dann aber sind Temperatur und Druck bestimmt und können nur einen Wert haben. Es existieren zwei Tripelpunkte in dem Bereiche der Temperaturen und der Drucke (vgl. 102 und 103). Einer ist der Gefrierpunkt, bei dem die drei Phasen Wasser, Eis α und Wasserdampf einen Gleichgewichtszustand bilden. Die Temperatur und der Druck, die ihn definieren, sind $+ 0,0076^\circ$ und 4,6 mm. Der andere Tripelpunkt wird bestimmt durch den Druck (2200 Atmosphären) und die Temperatur ($- 22^\circ$), bei denen Wasser, Eis α und Eis β sich im Gleichgewicht befinden.

Die Phasenregel legt dar, daß die vier Phasen Wasserdampf, flüssiges Wasser, Eis α und Eis β nicht nebeneinander bestehen können. Wenn es doch durch einen unmöglichen Zufall gelingen würde, ein derartiges System herzustellen, so würde augenblicklich eine der Phasen, der Dampf, verschwinden, da seine Tension 2200 Atmosphären erreichen müßte, und bei $- 22^\circ$ diese Tension nur 0,65 mm beträgt.

System, gebildet aus zwei unabhängigen Bestandteilen. Die Zahl der Phasen kann im Maximum gleich 4 sein, die Freiheitsgrade gleich 0, 1, 2, oder 3. Unter den Systemen mit drei Freiheiten, die einen Gleichgewichtszustand bilden und dieser Klasse angehören, ist eines der bestuntersuchten die Jodwasserstoffsäure in Gegenwart ihrer Dissoziationspunkte. Die Variablen sind hier die Konzentrationen x , y und C_{HJ} von Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff sowie die Temperatur T . Die beiden unabhängigen Bestandteile sind hier das Jod und der Wasserstoff. Der Druck ist keine unabhängige Variable, da er durch die Konzentration des Jods und des Wasserstoffs bestimmt wird. Diese Variablen sind durch die Bedingung verknüpft $xy = kC_{HJ}^2$ (k ist unabhängig

von den Konzentrationen, aber eine Funktion von T). Als willkürliche Variablen kann man x , y und T wählen. Wenn man T festlegt, so muß dieser Gleichung durch willkürliche Werte von x und y Genüge geleistet werden, was der Versuch bestätigt. Man weiß, daß die Dissoziation der Jodwasserstoffsäure unabhängig vom Druck ist. Ist x ebenfalls bestimmt, so kann nur y variieren. Endlich, wenn x und y gleichzeitig mit T bestimmt sind, so ist das System vollständig definiert.

System aus zwei Bestandteilen und aus zwei Phasen. Der Freiheitsgrad ist gleich 2.

Ein interessantes Beispiel dieses Falles wird durch das System $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ geliefert, das durch die Dissoziation des Kupferoxyds bei einer über 1000° liegenden Temperatur dargestellt wird. Unter diesen Bedingungen löst sich Kupferoxydul in geschmolzenem Kupferoxyd. Es gibt also dann zwei Phasen, eine gasförmige, durch Sauerstoff gebildete, und eine flüssige, Lösung von Cu_2O in CuO . Die unabhängigen Bestandteile sind der Sauerstoff und das Kupferoxydul. Die vier Variablen sind die Temperatur, der Druck und die Konzentration des Kupferoxyds und des Kupferoxyduls in der Schmelze. Die beiden Freiheiten des Systems gestatten es, gleichzeitig der Temperatur und dem Druck willkürliche Werte zu geben. Wird jedoch die Temperatur konstant, dann bleibt nur der Druck willkürlich. Vermehrt man den Druck des Sauerstoffs, so verbindet sich ein Teil von Cu_2O mit Sauerstoff zur Bildung von geschmolzenem Oxyd CuO . Dann sind also die Konzentrationen von CuO und Cu_2O bestimmt. Da der Druck willkürlich ist, so hat das Kupferoxyd für eine gegebene Temperatur keine konstante Dissoziationsspannung. Diese Behauptung wird durch den Versuch bestätigt.

Erhitzt man Kupferoxyd über 1000° , bis der Druck des Sauerstoffs unveränderlich bleibt, d. h. also bis Gleichgewicht eintritt, pumpt man dann einen Teil des produzierten Gases ab, so sieht man den Druck wieder ansteigen, wenn die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen ist, aber ohne daß er seinen ursprünglichen Wert wieder erreicht. Nach jeder neuen Evakuierung erreicht der Gleichgewichtsdruck einen kleineren Wert. Das Kupferoxyd erleidet also keine Zersetzung, die der des kohlen-sauren Kalkes oder des Baryumsperoxyds gleich ist, und die durch eine unveränderliche Dissoziationsspannung für eine gegebene Temperatur charakterisiert ist. Man glaubte früher, in dieser Tatsache eine Widerlegung der Dissoziationstheorie finden zu können. Die Erklärung dieser anscheinenden Abweichung wird weiter unten gegeben (vgl. 454).

Aus diesen experimentellen Feststellungen kann man schließen, daß die Dissoziation des Kupferoxyds um so geringfügiger wird, je mehr Kupferoxydul es aufgelöst hat.

Eine vollständig analoge Erscheinung beobachtet man bei dem bivalenten System, das durch die wässrige Lösung eines Salzes gebildet wird, über der gesättigter Wasserdampf lagert. Diese Lösung besitzt bei einer unveränderlichen Temperatur und für eine bestimmte Konzentration des Salzes im Wasser eine bestimmte Dampfspannung.

Pumpt man den Dampf ab, so ist das System nicht mehr im Gleichgewicht, eine neue Menge von Dampf wird entstehen, aber diese Verdampfung führt eine Zunahme der Konzentration der Lösung herbei, folglich eine Verminderung der Tension des gesättigten Dampfes (vgl. 176). Der Druck des Wasserdampfes wird sich also nach jeder Evakuierung verringern, und die Dampftension ist nur dann vollständig bestimmt, wenn man gleichzeitig mit der Temperatur die gegenseitigen Konzentrationen des Lösungsmittels und des Salzes feststellt.

Aber die Systeme $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ oder $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{Dampf}$ werden monovariant, wenn sie an Stelle von zwei Phasen drei enthalten. Unter diesen Bedingungen entspricht einer gegebenen Temperatur eine konstante Dissoziationsspannung im ersten Fall, eine unveränderliche Dampfspannung im zweiten.

Das gleichzeitige Nebeneinanderbestehen von drei Phasen in dem System $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ findet unter 1000^0 statt, da Kupferoxyd und Kupferoxydul dann beide fest sind.

Für das System Wasser + NaCl + Dampf bestehen drei Phasen, wenn die Lösung gesättigt ist und festes Salz enthält. Das System $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ist unvariant, wenn es die vier Phasen Wasserdampf, gesättigte NaCl-Lösung, Eis und festes Salz enthält. Diese vier Phasen können nur gleichzeitig nebeneinander bestehen, wenn das Gemisch von Eis und Salz eutektisch ist (vgl. 459). Dann sind die Konzentration von Salz und Wasser, die Temperatur und Spannung vollständig bestimmt. Die Temperatur ist die des Erstarrungspunktes des Gemisches; der Druck die Dampfspannung der Lösung bei dieser Temperatur.

454. Aus diesen Beispielen erkennt man die ganze Bedeutung der Phasenregel. Die vorhergehenden Überlegungen gestatten vor allen Dingen die folgende Korrektur dem hinzuzufügen, was früher für das Gesetz der Dissoziation flüssiger oder fester Systeme, wobei gasförmige Systeme entstehen, ausgesprochen war.

Bei einer gegebenen Temperatur ist die Spannung der gasförmigen Dissoziationsprodukte nur dann von entsprechenden Massen der festen Bestandteile unabhängig, wenn das System nur einen Freiheitsgrad besitzt.

Die Dissoziationstheorie wurde erst aufgestellt für solche Systeme ($\text{BaO}_2 + \text{BaO} + \text{O}$, $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2$, $\text{Cl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ fest + $\text{Cl}_2 + \text{Wasserdampf} + \text{Lösung von Chlor in Wasser}$ usw.) Das hatte dazu geführt, als Charakteristikum der Dissoziation eine konstante Dissoziationsspannung anzunehmen. Alle diese Systeme bestehen aus zwei unabhängigen Bestandteilen, die drei Phasen bilden.